

ESTUDIO DE MINERALES Y ROCAS

Estimación de la dispersión Compton en Fluorescencia de Rayos X: Aplicación al estudio de rocas carbonáticas

Por M. BUSTILLO REVUELTA (*) y R. FORT GONZALEZ (**)

RESUMEN

Se describe un método, para la determinación de elementos traza por Fluorescencia de Rayos X, basado en la estimación de los coeficientes de absorción de masa (μ) en patrones de rocas carbonáticas a partir de la medida de la intensidad del pico denominado Compton con un tubo de wolframio. Este método permite, utilizando un patrón internacional (BCR-1), el análisis de elementos traza en sedimentos y rocas carbonáticas. Para el estroncio y el zinc, los errores tienen un valor máximo de ± 5 por 100. En longitudes de onda superiores al eje de absorción del hierro, es necesario establecer una corrección basada en el contenido en hierro, lo que permite la determinación del hierro y manganeso.

Este método tiene una limitación relacionada con el coeficiente de absorción de la muestra: no es aplicable a materiales con un μ muy bajos ($\mu_{0,9} < 7$) o muy altos ($\mu_{0,9} > 20$). No obstante, comúnmente los sedimentos y rocas carbonáticas presentan valores de μ incluidos en dicho rango.

ABSTRACT

An X-ray fluorescence method is described for the determination of trace elements. Mass absorption coefficients (μ) for reference standards (carbonate rocks) can be estimated by the use of measurements of the intensity of the Compton scattered portion of a $K\alpha$ primary beam. The precise determination of mass absorption coefficients allows a single standard sample (BCR-1) to serve as a reference standard for the analysis of trace elements in carbonate rocks. Overall errors in strontium and zinc analysis by the proposed method amount to approximately $\pm 5\%$. The practical range extends from nickel to tin ($Z=28$ to $Z=50$). For all wavelengths longer than that of the iron absorption edge, a correction based on the iron content allows the analytical determination of iron and manganese.

This method has a limitation related with the mass absorption coefficient of the sample: samples with very low μ ($\mu_{0,9} < 7$) or very high μ ($\mu_{0,9} > 20$) are excluded. Nevertheless, common carbonate sediments and rocks have values of μ included in this range.

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

El estudio de elementos traza por Fluorescencia de Rayos X requiere la corrección de los resultados obtenidos en base a la existencia del efecto matriz, debida, básicamente, a la diferente composición química entre los patrones utilizados y las muestras analizadas. Si esta composición química es conocida, es posible calcular el coeficiente de absorción de masa en cada patrón para la longitud de onda (λ) del elemento analizado, lo

cual nos permite, a través de la fórmula de REYNOLDS (1963), obtener el valor corregido para la muestra estudiada:

$$\text{p.p.m. } Z_x = \frac{\text{cps } ZK\alpha_x}{\text{cps } ZK\alpha_{\text{std}}} \times \frac{\mu_{\lambda_x}}{\mu_{\lambda_{\text{std}}}} \times \text{p.p.m. } Z_{\text{std}} \quad [1]$$

siendo cps $ZK\alpha_x$ y cps $ZK\alpha_{\text{std}}$ las cuentas por segundo del elemento a analizar, en la muestra y standard respectivamente, μ_{λ_x} y $\mu_{\lambda_{\text{std}}}$ los coeficientes de absorción de masa de la muestra y el standard para la longitud de onda λ del elemento, y p.p.m. Z_{std} las partes por millón del elemento en el standard.

No obstante, en muchas ocasiones, la composición química de las muestras no es conocida,

(*) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

(**) Instituto de Geología Económica. CSIC. 28040 Madrid.

por lo que no es posible obtener exactamente su coeficiente de absorción de masa. Existen diferentes métodos de corregir el efecto matriz en esta situación: a través de la relación Intensidad de pico/Intensidad de fondo (ANDERMANN y KEMP, 1958), utilizando patrones internos (HOWER, 1959), corrigiendo el valor del fondo «neto» (FEATHER y WILLIS, 1975), etc. Un método simple y de gran rapidez es el basado en el estudio de la dispersión Compton. Cuando un haz de rayos incide sobre la muestra, parte es dispersado incoherentemente, originando un pico (denominado Compton) situado 0,0243 Å más lejos que la correspondiente $K\alpha$ del elemento que constituye el tipo de tubo. La intensidad de esta radiación es inversamente proporcional al coeficiente de absorción de masa, por lo que su cuantificación permite hacer una estimación de dicho coeficiente (REYNOLDS, 1963). Este método ha sido utilizado por diversos autores para el estudio de rocas endógenas (REYNOLDS, 1963 y 1967), FEATHER y WILLIS (1975) y materiales con matriz orgánica (RYLAND, 1964). El objetivo de este trabajo es su aplicación a las rocas carbonáticas, materiales éstos en los cuales no existe un número adecuado de patrones contrastados internacionalmente (GOVINDARAJU, 1984).

METODOLOGIA

Para este estudio se prepararon patrones de productos químicos (SiO_2 , $\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CO_3Ca , ClNa , F_2Ca , ClK , CO_3Na_2 , Fe_2O_3 y Cr_2O_3) que fueron elegidos en función de sus coeficientes de absorción de masa, de tal forma que existiese un amplio rango de variación que permitiese obtener la recta de correlación entre las intensidades Compton y sus correspondientes coeficientes. Como comprobación también se incluyó el patrón internacional JB-2 (Basalto). Por último, se prepararon también patrones de rocas carbonáticas con diferentes contenidos en Fe_2O_3 , MnO , Sr y Zn (tabla 1) para testificar la validez de este método de corrección.

Como condiciones de trabajo se establecieron las siguientes: tubo de Wolframio, cristal de FLi, 50 Kv y 40 mA, condiciones éstas que permiten analizar de una forma simultánea los elementos antes citados (FLETCHER, 1981). El pico Compton se localizó, para el tubo de Wolframio, a una longitud de onda de 1,500 Å, tal como hacen constar DELONG y McCULLOUGH (1973). En cuanto al cálculo de los coeficientes de absorción de masa para

TABLA 1
Contenidos en Fe_2O_3 , MnO , Sr y Zn de los diferentes patrones de rocas carbonáticas (matriz calcítica)

Patrón	% Fe_2O_3	% MnO	ppm Sr	ppm Zn
A	2,00	0,060	500	100
B	1,50	0,050	400	80
C	1,00	0,040	300	60
D	0,50	0,030	200	40

los patrones obtenidos, se utilizaron las tablas de LIEBHAFSKY et al. (1960) para una longitud de onda de 0,9 Å, λ ésta considerada la más adecuada por REYNOLDS (1963) al estar situada en la región I de HOWER (1959). El tiempo de medida para cada análisis se estableció en 20 segundos, lo que produce un error por conteo inferior al 1 por 100 (FLETCHER, 1981), realizándose estos análisis en un espectrómetro de fluorescencia Philips PW-1410.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la correlación entre los valores de $\mu_{0,9}$ y las intensidades Compton se muestran en la tabla 2. El coeficiente de correlación toma un valor $r=-0,66$ que no puede considerarse como aceptable. Esto es debido a la inclusión de patrones con coeficientes de absorción de masa extremos, tanto en valores inferiores (CO_3Na_2) como superiores (Cr_2O_3 y Fe_2O_3). REY-

TABLA 2
Relación entre los valores del coeficiente de absorción de masa a 0,9 Å ($\mu_{0,9}$) y las intensidades de pico Compton ($I_c/200$) para los diferentes patrones estudiados.

Muestra	$\mu_{0,9}$	$I_c/200$
CO_3Na_2	4,11	579
SiO_2	8,19	248
$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,31	211
CO_3Ca	15,68	201
JB-2	16,45	196
ClNa	16,35	182
F_2Ca	20,12	171
ClK	26,85	132
Cr_2O_3	42,02	100
Fe_2O_3	52,47	118

NOLDS (1967) afirma que el método de corrección Compton es válido para materiales con coeficientes de absorción de masa entre 7 y 20 para $\lambda=0,9$. La supresión de los patrones antes citados, al no estar incluidos en dicho rango, genera un coeficiente de correlación de $r=-0,988$ (fig. 1), valor éste que sí permite una adecuada relación entre ambas variables. Para el estudio de sedimentos y rocas carbonáticas, se ha considerado este último valor de r , pues los rangos de variación frecuentes en sus composiciones químicas, siempre generan coeficientes de absorción de masa entre 7 y 20.

Una vez establecida la recta de regresión que permite, conocida la intensidad Compton para la muestra, obtener una estimación de su coeficiente de absorción de masa, se ha testificado la validez de este método con los patrones de rocas carbonáticas. Para ello se ha utilizado la fórmula de REYNOLDS (1967):

$$\text{p.p.m. } Z_x = \frac{\text{cps } ZK\alpha_x}{\text{cps } ZK\alpha_{\text{std}}} \times \frac{\mu_{0,9x}}{\mu_{0,9\text{std}}} \times \text{p.p.m. } Z_{\text{std}} \quad [2]$$

siendo cps $ZK\alpha_x$ y cps $ZK\alpha_{\text{std}}$ las cuentas por segundo para el elemento Z (línea $K\alpha$) en la mues-

tra y en el standard respectivamente, $\mu_{0,9x}$ y $\mu_{0,9\text{std}}$ los coeficientes de absorción de masa para la muestra (estimado a partir de su intensidad Compton) y el standard (obtenido a partir de su composición química conocida) y Z_{std} el contenido en p.p.m. del standard. Como standard se eligió el patrón internacional denominado BCR-1. Los resultados obtenidos, en función de los elementos analizados, han sido los siguientes:

Estroncio y Zinc

Para el estroncio y zinc (tabla 3) se observa una correcta relación entre los valores en p.p.m. existentes en cada patrón y los obtenidos a través del método descrito. Estos resultados concuerdan con REYNOLDS (1967), quien afirma que este método, basándose exclusivamente en el cálculo del μ a 0,9 Å, es válido para aquellos elementos cuyo número atómico sea superior a 28 (Níquel) e inferior a 50 (Estaño) (NESBITT et al., 1975). Esta zona, denominada por HOWER (1959) región I, incluye la mayor parte de los elementos que se presentan en forma de trazas y cuyo análisis resulta de gran interés en el estudio geoquímico, tanto de rocas endógenas como sedimentarias, en particular el estroncio en sedimentos y rocas carbonáticas (BUSTILLO y FORT, 1986).

Hierro y Manganeseo

Para el hierro y el manganeseo los resultados fueron negativos, observándose desviaciones, entre los contenidos reales y los obtenidos a través del método Compton, de hasta 2.000 por 100. Estas desviaciones, por otro lado esperables, son debidas a la existencia del eje de absorción del hierro (HOWER, 1959), que inutiliza los valores de $\mu_{0,9}$ en la medida de elementos de número atómico inferior a 28. No obstante, en la región II de este último autor, que incluye los elementos de número atómico entre 23 y 26 (Vanadio y Hierro, respectivamente), se puede establecer un método alternativo que permite utilizar los valores obtenidos de $\mu_{0,9}$. REYNOLDS (1967) considera la fórmula:

$$\mu_{1,94x} = \frac{15,67 \times \mu_{0,9x} \times I(\text{Fe})_{\text{std}}}{2,062 \times I(\text{Fe})_{\text{std}} + I(\text{Fe})_x} \quad [3]$$

donde $\mu_{1,94x}$ y $\mu_{0,9x}$ son los coeficientes de absorción de masa de la muestra a longitudes de onda de 1,94 Å y 0,9Å, respectivamente, y $I(\text{Fe})_{\text{std}}$ y $I(\text{Fe})_x$ las intensidades del hierro en el standard

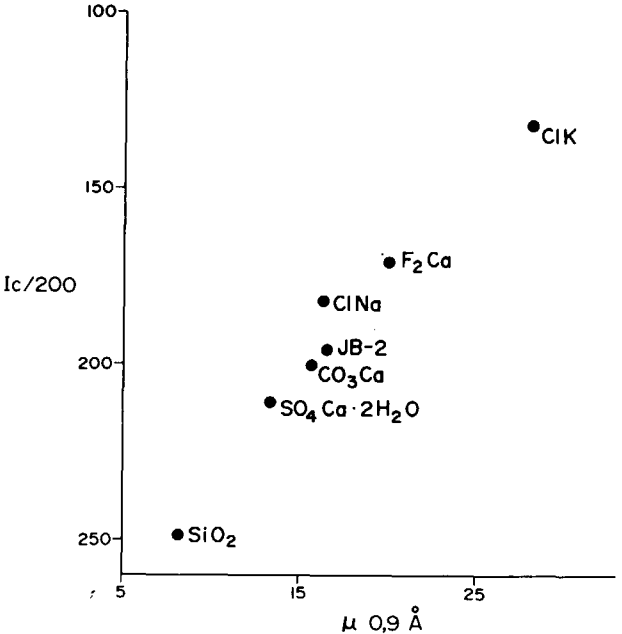


Figura 1.—Representación de los valores para los coeficientes de absorción de masa a 0,9 Å ($\mu_{0,9}$) y las intensidades del pico Compton ($I_c/200$), en los patrones con $\mu_{0,9}$ comprendidos entre 7 y 20.

y la muestra, respectivamente. Esta fórmula permite obtener el valor de $\mu_{1,04x}$ a partir del $\mu_{0,9x}$, procedente de la medida de la intensidad de Compton. Posteriormente, y aplicando la fórmula [1], se puede calcular el contenido en hierro y manganeso de la muestra a partir del standard. Esta corrección de los coeficientes de absorción de masa fue aplicada a los patrones de rocas carbonáticas, obteniendo los resultados de la tabla 4 para el hierro y el manganeso. Como se puede observar, la correlación es aceptable, con desviaciones que oscilan entre el -8,5 por 100 y el +8,0 por 100 en el hierro y entre +5,0 por 100 y -5,0 por 100 en el manganeso.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados y los resultados obtenidos, se pueden establecer las siguientes conclusiones finales:

- 1) La obtención de los coeficientes de absorción de masa, a través del cálculo de la intensidad del pico Compton, permite co-

rregir el efecto matriz en las rocas carbonáticas, consiguiéndose resultados que pueden considerarse como aceptables en el análisis del estroncio y zinc y, por extensión, a los elementos con número atómico entre el 28 y el 50 (Ni y Sn).

- 2) Este método, aplicado directamente, es erróneo para los elementos con número atómico inferior al del níquel, por lo que es necesario establecer las correcciones adecuadas que permitan soslayar la influencia del eje de absorción del hierro.
- 3) En cualquier caso, el coeficiente de absorción de masa de la muestra condiciona la validez del método, pudiéndose establecer como límites coeficientes entre 8 y 20 (para una λ de 0,9 Å), de forma muy similar a la descrita por REYNOLDS (1967). Para coeficientes no incluidos en este rango, por otro lado extremadamente raros en los sedimentos y rocas carbonáticas, es necesario considerar otros métodos de corrección del efecto matriz (BUSTILLO y FORT, 1987).

TABLA 3

Estudio comparativo, para los patrones de rocas carbonáticas, entre los valores reales (A) y los obtenidos a través del método Compton (B), en el estroncio y zinc. La columna (C) indica el % de desviación entre (A) y (B).

Patrón	$\mu_{-0,9c}$	Sr (ppm)			Zn (ppm)		
		A	B	C	A	B	C
A	18,31	500	505	+1,0%	100	96	-4,0%
B	17,98	400	402	+0,5%	80	79	-1,2%
C	17,62	300	298	-0,7%	60	62	+3,3%
D	17,58	200	195	-2,5%	40	42	+5,0%

TABLA 4

Estudio comparativo, para los patrones de rocas carbonáticas, entre los valores reales (A) y los obtenidos a través del método Compton (B), en el hierro y manganeso. La columna (C) indica el % de desviación entre (A) y (B)

Patrón	$\mu_{-1,04c}$	Fe ₂ O ₃ (%)			MnO (%)		
		A	B	C	A	B	C
A	124,1	2,00	1,83	-8,5%	0,06	0,063	+5,0%
B	125,4	1,50	1,59	+6,0%	0,05	0,051	+2,0%
C	126,0	1,00	1,08	+8,0%	0,04	0,038	-5,0%
D	129,5	0,50	0,53	+6,0%	0,03	0,029	-3,3%

BIBLIOGRAFIA

ANDERMAN, G., y KEMP, J. W. (1958): *Scattered X-rays as internal standards in X-ray emission spectroscopy*. Anal. Chem., 30:1306-1309.

BUSTILLO, M., y FORT, R. (1986): *Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior de la zona oeste de Cantabria*. Bol. IGME, XCVII-V:662-671.

BUSTILLO, M., y FORT, R. (1987): *Estudio de la influencia del efecto matriz en el análisis de rocas carbonáticas por Fluorescencia de Rayos X*. Estudios Geológicos (en prensa).

DELONG, S. E., y McCULLOUGH, D. (1973): *Compton — scattered tungsten X-rays as a measure of mass absorption coefficients in rocks*. Am. Mineral., 58:1073-1075.

FEATHER, C. E., y WILLIS, J. P. (1976): *A simple method for background and matrix corrections of spectral peaks in trace element determination by X-ray fluorescence spectrometry*. X-ray Spectrom., 5: 41-48.

FLETCHER, W. K. (1981): *Analytical methods in Geochemical Prospecting*. Handbook of Exploration Geochemistry, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 255 pp.

GOVINDARAJU, K. (1984): *Geostandards Newsletter*, volumen VIII, Special Issue.

HOWER, J. (1959): *Matrix corrections in the X-ray spectrographic trace element analysis of rocks and minerals*. Am. Mineral., 44:19-32.

LIEBHAFSKY, H. A.; PFEIFFER, H. G.; WINSLOW, E. H., y ZEMANY, P. D. (1960): *X-ray absorption and emission in analytical chemistry: spectrochemical analysis with X-rays*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 357 pp.

NESBITT, R. W.; MASTINS, H.; STOLZ, G. W., y BRUCE, D. R. (1976): *Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluorescence: an extension of the Compton scattering technique to long wavelengths*. Chem. Geol., 18:203-213.

REYNOLDS, R. C. (1963): *Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluorescence: estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering*. Ann. Mineral., 48:1133-1143.

REYNOLDS, R. C. (1967): *Estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering: improvements and extensions of the method*. Am. Mineral., 52:1493-1502.

RYLAND, A. L. (1964): *A general approach to the X-ray spectroscopic analysis of samples of low atomic number*. Abstr., Am., Chem. Soc. Annu. Meet.